

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05287082 A**

(43) Date of publication of application: **02.11.93**

(51) Int. Cl.

C08J 3/20
C08L 63/00

(21) Application number: **04116822**

(71) Applicant: **NITTO DENKO CORP**

(22) Date of filing: **08.04.92**

(72) Inventor: **AOKI YUTAKA**
TANIGAWA SATOSHI

(54) **PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION
CONTAINING ULTRAFINE PARTICLES
DISPERSED THEREIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. excellent in light transmittance, allowing only a low stress to occur, and useful as a sealing resin material of an optical semiconductor device by dispersing ultrafine particles in a resin component by a specific method.

CONSTITUTION: Ultrafine particles pref. having a particle diameter of 0.1 μ m or lower (e.g. silica particles) are dispersed in an org. solvent (e.g. methyl isobutyl ketone). The resulting dispersion is mixed with a resin component pref. consisting of a transparent epoxy resin (e. g. a bisphenol A epoxy resin and methylhexahydrophthalic anhydride) to disperse the particles in the resin component.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

Translation of pertinent part of Reference 3
Japanese Laid-Open Patent Publication No. 5-287082

(Paragraph [0012])

It is possible to use a surfactant for improving the dispersion of ultrafine particles. The surfactant can be suitably selected based on the type of an organic solvent. Considering waterproof reliability of an optical semiconductor, a nonionic surfactant is preferable.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287082

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 3/20	C F C Z	9268-4F		
C 0 8 L 63/00	N K K	8830-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-116822	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)4月8日	(72)発明者	青木 豊 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	谷川 聡 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 超微粒子分散樹脂組成物の製法

(57)【要約】

【構成】 予め有機溶媒に超微粒子を分散させ、ついでこの超微粒子分散溶液と樹脂成分を混合させ、樹脂成分中に上記超微粒子を分散させることにより超微粒子分散樹脂組成物を作製する。

【効果】 内部応力の低減が図られ、しかも光透過性に優れている。したがって、光半導体素子の封止用樹脂組成物として用いると、輝度が劣化するという問題も生じない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め有機溶媒に超微粒子を分散させ、ついでこの超微粒子分散溶液と樹脂成分を混合させ、樹脂成分中に上記超微粒子を分散させることを特徴とする超微粒子分散樹脂組成物の製法。

【請求項2】 樹脂成分が透明エポキシ樹脂であって、上記透明エポキシ樹脂と超微粒子の分散溶液とを均一混合し、ついで脱溶媒して透明エポキシ樹脂組成物を作製する請求項1記載の超微粒子分散樹脂組成物の製法。

【請求項3】 超微粒子の粒子径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以下である請求項1または2記載の超微粒子分散樹脂組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、光透過性および低応力性の双方に優れた超微粒子分散樹脂組成物の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、オプトエレクトロニクスの分野において、透明樹脂が、例えば光学用接着剤、光ファイバー素材、光半導体用封止材料等に利用されている。しかし、上記透明樹脂を用いると、内部応力が発生し、その結果、オプトデバイスの機能を低下させるという問題点が生じる。例えば、発光ダイオード(LED)の場合、透明樹脂を封止樹脂として用いると、応力発生により輝度が低下してしまう。そこで、透明樹脂の高透明性を保持したままで、内部応力を低減させることが切望されている。そして、上記のような要望を達成するために、本発明者らは、すでに、光の波長よりも十分に小さいシリカ系粒子を透明樹脂に充填することにより、樹脂の線膨張係数を小さくし、透明で内部応力の低い封止樹脂が得られることを見出し出願している(特願平3-133418号)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、光の波長よりも十分に小さい超微粒子は、表面積が非常に大きいため、単に透明樹脂と混合して練り込んだだけでは不安定な状態であり二次凝集してしまう。その結果、大きい粒子に形成されてしまい、樹脂全体が白濁して透明性が低下してしまうというように、上記のような方法では高い透明性を有し、しかも内部応力の低いものを得るのは未だ不十分である。

【0004】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、光透過率および低応力性の双方に優れた超微粒子分散樹脂組成物の製法の提供をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明の超微粒子分散樹脂組成物の製法は、予め有機溶媒に超微粒子を分散させ、ついでこの超微粒子分散溶液と樹脂成分を混合させ、樹脂成分中に上記超微粒

子を分散させるという構成をとる。

【0006】

【作用】 すなわち、本発明者らは、内部応力が小さく、しかも光透過性に優れた封止樹脂を得るために一連の研究を重ねた。その結果、超微粒子を樹脂成分に単に練り込むのではなく、予め有機溶媒中に超微粒子を分散させて、つぎにこの超微粒子分散溶液と樹脂成分を混合させると、樹脂成分中で超微粒子は二次凝集せずに均一に分散されることを突き止めた。そして、この方法で得られた超微粒子分散樹脂組成物を光半導体素子の封止用樹脂組成物として用いると、所期の目的が達成されることを見出しこの発明に到達した。

【0007】 つぎに、この発明について詳しく説明する。

【0008】 この発明の超微粒子分散樹脂組成物の製法では、超微粒子と、上記超微粒子を分散させる有機溶媒と、樹脂成分とが用いられる。

【0009】 上記超微粒子としては、光半導体素子を封止する場合シリカ系微粒子が用いられ、特に透明性を発現するためには、その粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのが好ましい。特に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以下である。このような微細なシリカ系微粒子は、例えばアルコキシシランを水の存在下で反応させることによって合成される。または、水中でケイ酸ナトリウムからナトリウムイオンを取り除いて得られるケイ酸を重合することによって合成される。そして、このようにして合成されたシリカ系微粒子は水に分散しており、これを有機溶媒に分散させるには、徐々に水を有機溶媒に置換すればよい。例えばキシレン、メチルイソブチルケトン等のような水に不溶性の有機溶媒に置換する場合は、一旦、アルコール類等の水溶性の有機溶媒に置換すればよい。

【0010】 上記超微粒子を分散させる有機溶媒としては、樹脂成分を溶解可能なものが用いられ、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、キシレン、トルエン、ヘキサン、エチレングリコール、メチルエーテル、メチルエチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジオキサン、メチルイソブチルケトン等があげられる。これらは単独でもしくは併せて用いられる。

【0011】 また、後に混合する樹脂成分が水溶性ならば水を用いてもよい。

【0012】 なお、上記超微粒子の分散性の向上のために、界面活性剤を用いることができる。上記界面活性剤としては、上記有機溶媒の種類によって適宜に選択される。そして、光半導体装置の耐湿信頼性を考慮すると、ノニオン性のものを用いることが好ましい。

【0013】 上記樹脂成分は、上記有機溶媒に対して可溶性を有するものであれば、熱可塑性樹脂および熱硬化

性樹脂のいずれであってもよい。

【0014】上記熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリビニルアルコール等があげられる。そして、上記樹脂は、共重合体であってもよい。

【0015】上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド等があげられる。

【0016】上記樹脂のなかでも、光半導体封止用樹脂としては、透明性エポキシ樹脂を用いることが好ましく、上記透明性エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等があげられる。また、場合により他のエポキシ樹脂、例えばトリグリシジルイソシアヌレート等を併用してもよい。そして、上記他のエポキシ樹脂を併用する場合、その配合割合は、通常、エポキシ樹脂全体の50重量%（以下「%」と略す）以下に設定することが好適である。このようなエポキシ樹脂としては、一般に、エポキシ当量100～1000、軟化点120℃以下のものが用いられる。なお、上記透明性エポキシ樹脂の透明性とは、着色透明の場合も含み、厚み1mm相当で、600nmの波長の光透過率が80～100%のものをいう（分光光度計により測定）。

【0017】さらに、上記樹脂成分には、硬化剤、硬化触媒、染料、変性剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤、反応性ないし非反応性の希釈剤等の従来公知の添加剤を添加することができる。

【0018】上記硬化剤、特に透明性エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば酸無水物系硬化剤等があげられる。上記酸無水物系硬化剤としては、分子量約140～200のものをを用いるのが好ましく、具体的にはヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の無色ないし淡黄色の酸無水物等があげられる。上記酸無水物系硬化剤の配合量は、上記透明性エポキシ樹脂100重量部（以下「部」と略す）に対して50～200部の範囲に設定することが好ましい。

【0019】上記硬化触媒としては、三級アミン、イミダゾール化合物および有機金属錯塩等があげられる。 *

【エポキシ樹脂組成物の組成】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185）	30.0部
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	30.0部
老化防止剤	0.6部

【0029】そして、これを減圧して脱溶媒した後、硬化触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部を添加混合し、シリカ系微粒子分散透明樹脂組成物を得た。このようにして得られたシリカ系微粒子分散透明樹脂組成物を、120℃で熱硬化して得られた硬化物

*【0020】この発明における超微粒子分散樹脂組成物は、上記各成分を用いて例えばつぎのようにして製造される。すなわち、まず予め、超微粒子を有機溶媒に分散させる。ついで、上記超微粒子が分散された有機溶媒溶液と、樹脂成分とを混合することにより樹脂成分中に上記超微粒子を分散させる。このとき、必要により加熱して樹脂成分を溶解してもよい。このようにして超微粒子分散樹脂組成物が製造される。

【0021】そして、上記超微粒子が分散された樹脂組成物を脱溶媒することにより樹脂組成物が作製される。

【0022】上記脱溶媒は、室温減圧または加熱減圧することにより行われる。

【0023】また、上記超微粒子を有機溶媒中に分散させる場合において、有機溶媒中での分散性が良好でないとき、あるいは超微粒子が水中で合成されたものであるときは、水に分散した状態から、水を徐々に有機溶媒に置換してもよい。

【0024】さらに、上記樹脂成分に添加する硬化剤、硬化触媒、染料、変性剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤、反応性ないし非反応性の希釈剤等の従来公知の添加剤は、上記脱溶媒終了後に添加してもよい。

【0025】

【発明の効果】以上のように、この発明は、予め有機溶媒に超微粒子を分散させ、ついでこの超微粒子分散溶液と樹脂成分を混合させ、樹脂成分中に上記超微粒子を分散させて超微粒子分散樹脂組成物を製造する。このため、得られる樹脂組成物中には、超微粒子が均一に分散しており、例えば光半導体素子の封止用樹脂材料として、これを用いると、低応力性はもちろん、光透過性においても優れたものが得られる。

【0026】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0027】

【実施例1】まず、メチルイソブチルケトン140部とノニオン性界面活性剤1部からなる有機溶媒中に平均粒子径18nmのシリカ系微粒子60部が分散した状態のシリカ系微粒子分散溶液を作製した。ついで、上記シリカ系微粒子分散溶液に、下記に示す組成からなるエポキシ樹脂組成物60.6部を添加し、100℃で樹脂成分を溶解させた。

【0028】

の光透過率は、厚み4mmで85%という高い値であった。

【0030】

【実施例2】まず、ジメチルアセトアミド420部とノニオン性界面活性剤3部からなる有機溶媒中に、平均粒

子径14 nmのシリカ系微粒子180部が分散した状態のシリカ系微粒子分散溶液を作製した。ついで、上記シリカ系微粒子分散溶液に、下記に示す組成からなるエポ*

* キン樹脂組成物75部を添加し、110℃で樹脂成分を溶解させた。

【0031】

〔エポキシ樹脂組成物の組成〕

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量640）	40.0部
トリグリシジルイソシアヌレート	10.0部
テトラヒドロ無水フタル酸	22.0部
老化防止剤	3.0部

【0032】そして、これを減圧して脱溶媒した後、硬化触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.10 ※た。

【0033】

4部を添加混合し、シリカ系微粒子分散透明樹脂組成物を得た。このようにして得られたシリカ系微粒子分散透明樹脂組成物を、150℃で熱硬化して得られた硬化物の光透過率は、厚み4 mmで85%という高い値であつ※

【比較例】平均粒子径50 nmのシリカ系微粒子60部と、下記に示す組成からなるエポキシ樹脂組成物60.6部を混合した。

【0034】

〔エポキシ樹脂組成物の組成〕

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185）	30.0部
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	30.0部
老化防止剤	0.6部
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2部

【0035】このものは、シリカ系微粒子が凝集して樹脂組成物が白濁してしまい、透明度の高いものが得られ 20 なかった。